

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-279571

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 83/07	LRN	8319-4J		
C 0 8 K 3/36				
5/3445				
5/56				
5/57				

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-129268	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22)出願日	平成4年(1992)4月1日	(72)発明者	藤木 弘直 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(72)発明者	大橋 守男 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 離型性に優れたシリコンゴム組成物

(57)【要約】

【構成】 本発明のシリコンゴム組成物は、(A) アルケニル基含有オルガノポリシロキサン、(B) SiH基を分子中に2個以上有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン、(C) 微粉末シリカ、(D) 硬化触媒及び(E) 有機錫化合物、有機チタン化合物及びイミダゾール誘導体から選択される少なくとも1種を含有してなる。

【効果】 (E) 成分を使用することにより、離型耐久性が驚異的に向上した硬化物を形成することができる。この組成物は、型取り材料の分野に極めて有効に使用される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、25℃の粘度が1,000~100,000 cPのジオルガノポリシロキサン、

(B) 一分子中に少なくとも2個のSiH基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、該SiH基が前記(A)成分中のアルケニル基に対して0.4~4.0モル倍となるような量、

(C) 比表面積が50 m<sup>2</sup>/g以上の微粉末シリカ、前記

(A)成分100重量部当たり50重量部以下、

(D) 触媒量の白金族金属系触媒、

(E) 有機錫化合物、有機チタン化合物及びイミダゾール化合物から選択される少なくとも1種、前記(A)成分100重量部当たり0.01~2重量部、を含有して成る離型性に優れたシリコーンゴム組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の組成物を硬化して得られる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、型取り用の反転母型として有効に使用される離型性に優れたシリコーンゴム組成物に関する。

【0002】

【従来技術】シリコーンゴム型を反転母型として使用し、これに樹脂を充填して注型成形することにより複製品を製造することは公知の技術である。最近になって、このような複製品、即ち樹脂成型物が、自動車部品、家電用部品の一部として実際の使用に供されるようになってきている。このため、注型樹脂の特性が重視されるようになり、その機械的特性等の改良は目ざましいものがある。反面、このような注型樹脂の特性の向上は、シリコーンゴム母型の耐久性を損なうこととなり、一つの母型から得られる複製品の個数は著しく減少してきているのが現状である。このために、シリコーンゴム母型の離型耐久性の向上が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来、シリコーンゴム母型の離型耐久性を向上させるための手段としては、該母型を構成するシリコーンゴム組成物の充填剤として、疎水化処理された補強性シリカや、親水性もしくは疎水性シリカをシラザン化合物で処理したものを使用することが行われている。このような充填剤を使用したシリコーンゴム組成物から形成される母型は、確かに離型耐久性の向上が認められるものの、現在、注型樹脂の主流である高物性ウレタン樹脂等に対しては、未だ満足するような離型耐久性を示さない。

【0004】従って本発明の目的は、高物性ウレタン樹脂等に対しても離型耐久性に優れた母型を形成することができるシリコーンゴム組成物を提供することにある。

【0005】

2

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、25℃の粘度が1,000~100,000 cPのジオルガノポリシロキサン、

(B) 一分子中に少なくとも2個のSiH基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、該SiH基が前記

(A)成分中のアルケニル基に対して0.4~4.0モル倍となるような量、(C) 比表面積が50 m<sup>2</sup>/g以上の微粉末シリカ、前記(A)成分100重量部当たり50重量部以下、

(D) 触媒量の白金族金属系触媒、(E) 有機錫化合物、有機チタン化合物及びイミダゾール化合物から選択される

少なくとも1種、前記(A)成分100重量部当たり0.01~2重量部、を含有して成る離型性に優れたシリコーンゴム組成物が提供される。

【0006】即ち、本発明の重要な特徴は、付加硬化型のシリコーンゴム組成物に、縮合硬化型組成物における硬化触媒として汎用されている有機錫化合物、有機チタン化合物あるいはイミダゾール化合物を配合した点にあり、これらの少なくとも1種を使用することにより、高物性ウレタン樹脂等に対しても離型耐久性が驚異的に向上した母型を形成することが可能となったものである。

【0007】(A) 成分

本発明の組成物における主成分となる(A)成分のオルガノポリシロキサンは、付加硬化反応により硬化物を形成するために、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有していることが必要である。また25℃の粘度が1,000~100,000 cPの範囲にあることも必要であり、粘度がこの範囲外となると、作業性が低下したり、得られる硬化物の物性が損なわれる。

【0008】かかるオルガノポリシロキサンは、例えば下記平均組成式(1)：



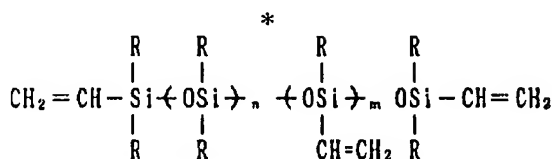
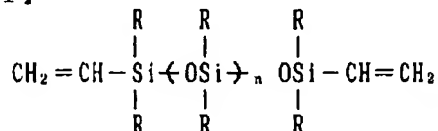
〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ同一でも異なってもよく、置換または非置換の一価炭化水素基であり、a、b及びcは、0以上の数であり、1.9≤a+b+c≤2.4を満足する数である〕で表される。ここで、前記一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、及びこれらの基の水素原子の全部もしくは一部がハロゲン原子等で置換された基、例えばクロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等を例示することができ、一分子中に平均して2個以上はアルケニル基である。このオルガノポリシロキサンは、直鎖状であっても、あるいはRSiO<sub>3/2</sub>単位(Rは前記一価炭化水素基)もしくはSiO<sub>2</sub>単位を含んだ分岐状のものであってもよい。またアルケニル基は、分子末端、分子鎖の途中の何れに結合していてもよく、さらにこのアルケニル基としてはビニル基が好適である。またアルケニル

3

基以外の一価炭化水素基としては、基本的には上記で例示した何れの基であってもよいが、一般的にはメチル基であることが好ましく、特に耐溶剤性が要求されるような場合には、3,3,3-トリフルオロプロピル基であることが望ましい。

【0009】本発明において、成分(A)として使用されるオルガノポリシロキサンは、これに限定されるものではないが、以下の通りである。

【化1】



【式中、R' は、アルケニル基以外の前記一価炭化水素基であり、n及びmは、粘度が前述した範囲となるような正の数である】

【0010】上述したオルガノポリシロキサンは、公知の方法によって製造することができ、例えばオルガノシクロポリシロキサンと、 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$  単位を有する化合物とを、アルカリまたは酸触媒の存在下で平衡化反応させることによって製造することができる。

【0011】(B) 成分

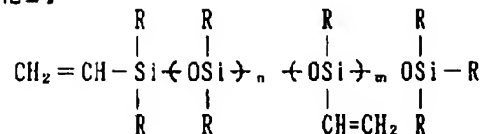
(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、架橋剤として作用するものであり、一分子中に少なくとも2個のSiH基を有していることが必要である。即ち、このSiH基と、前記(A)成分のオルガノポリシロキサン中のアルケニル基とが付加反応することにより、ゴム弾性体である硬化物を形成するのである。

【0012】このオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、従来の付加硬化型のシリコンゴム組成物で使用されているものを使用することができ、例えばその分子構造には特に制限はなく、線状、環状、分岐状等の何れの構造を有していてもよい。また水素原子以外のケイ素原子に結合した置換基としては、前記(A)成分のオルガノポリシロキサンについて例示したものと同様の基をあげることができる。またこのオルガノハイドロジェンポリシロキサンの25℃における粘度は、一般的に、5~500 cPの範囲にあることが好適である。

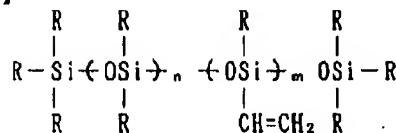
【0013】このオルガノハイドロジェンポリシロキサンもそれ自体公知の方法によって製造することができ、例えばオクタメチルシクロテトラシロキサン及び／又はテトラメチルシクロテトラシロキサンと、末端基となり得る $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  単位、 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$  単位を含む化合物とを、硫酸、トリフルオロメタンスルホ※50

4

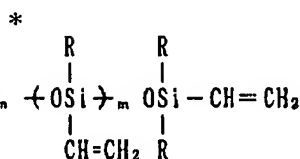
\*【化2】



【化3】



【化4】



20※ン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下において、-10℃~40℃の温度で平衡化させることによって製造することができる。

【0014】本発明において、かかるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、該SiH基が前記(A)成分中のアルケニル基に対して0.4~4.0モル倍、特に0.8~2.0モル倍となるような量で使用される。該SiH基の量が当該範囲よりも少ないと、得られる硬化物は架橋密度が低くなりすぎ、耐熱性等の特性が低下する。また上記範囲よりもSiH基の量が多いと、硬化に際して、脱水素反応による発泡の問題が生じたり、また硬化物の耐熱性にも悪影響を与える。

【0015】(C) 成分

(C)成分の微粉末シリカは、補強材として作用する。即ち、本発明の組成物は、特に型取り材料として使用され、その硬化物を母型として種々の形状の型取りが行われる。従って、その硬化物は逆テーパ形状を有する母型を形成することもあり、このような場合には特に引裂き強度等の強度特性が要求される。本発明の組成物においては、微粉末シリカを補強材として使用することにより、このような強度特性を満足する硬化物を形成することが可能となる。

【0016】かかる微粉末シリカは、比表面積(BET法)が50 m<sup>2</sup>/g以上であることが必要であり、比表面積が50 m<sup>2</sup>/g未満では、満足するような強度特性を付与することができない。

【0017】本発明において、このような微粉末シリカとしては、比表面積が上記範囲内であることを条件として、例えばヒュームドシリカ等の乾式シリカや、湿式シリカ等の合成シリカが使用される。乾式シリカの市販品としては、日本アエロジル社製のAerosil 130, 200, 30

0、Cabot社製のCabosil MS-5、MS-7、徳山曹達社製のRheosil QS-102、QS-103、日本シリカ社製のNipsil LP等があり、湿式シリカの市販品としては、Degussa社製のAerosil R-812、R-812S、R-972、R-974、徳山曹達社製のRheosil MT-10、日本シリカ社製のNipsil SSシリーズ等がある。これらのシリカは、表面に多量のシラノール基を有しているため、例えばハロゲン化シラン、アルコキシシラン、各種シラザン化合物等により表面処理された所謂処理シリカとして使用することもできる。

【0018】また、この微粉末シリカの配合量は、前記(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部当り50重量部以下であり、かかる範囲内において、適当な強度が得られるように、適宜配合される。この配合量が50重量部を超えると、組成物の作業性が損なわれる。

【0019】(D)成分

(D)成分の白金族金属系触媒は、前記アルケニル基とSiH基との付加硬化反応を促進させるために使用されるものであり、これには、白金系、パラジウム系及びロジウム系のものがあるが、特に白金系、例えば白金ブラック、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とオレフィン、アルデヒド、ビニルシロキサン、アセチレンアルコール等との錯体等が好適に使用される。これら(D)成分の使用量は所謂触媒量でよく、具体的には、成分(A)のオルガノポリシロキサン当り、白金族金属換算で0.1~10,000ppm、特に1~1,000ppmの量で使用される。

【0020】(E)成分

(E)成分は、有機錫化合物、有機チタン化合物及びイミダゾール化合物から選択される少なくとも1種であり、これらは離型性向上剤として作用する。この成分の配合により、本発明の組成物を硬化して得られる硬化物は顕著に優れた離型耐久性を示す。

【0021】かかる有機錫化合物としては、一般の縮合硬化型シリコーンゴム組成物の硬化剤として使用されているものを例示することができ、例えばジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫ジオクトエート、ジオクチル酸錫、ジ-n-ブチルジメトキシ錫、ビスエチルマレイルジブチル錫オキサライド、ジブチル錫ベンジルマレート、テトラブチルビス(エチルマレート)ジ錫オキサライド、ジブチル錫ビス(イソオクチルマレート)、ジブチル錫ビス(3-メチル-3-メトキシブチルマレート)、ジオクチル錫ビス(ベンジルマレート)、ジオクチル錫ジラウレート等を挙げることができる。

【0022】有機チタン化合物としては、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、ジエトキシチタンアセチルアセトナート、チタンジアセチルアセトナート、チタンオクチルグ

リコート、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、及びこれらの部分加水分解縮合物等のチタン酸エステル類、チタンの部分アルコキシ化キレート化合物、チタンキレート化合物、その他チタンのケイ酸エステル及びそのキレート化合物等を挙げることができる。

【0023】イミダゾール化合物としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-フェニル-4-ベンジルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、4,4'-メチレンビス(2-エチル-5-メチルイミダゾール)等を例示することができる。

【0024】これらは、それぞれ単独でも2種以上の組合せでも使用することができるが、その配合量は、前記(A)成分100重量部当たり0.01~2重量部、特に0.05~1.0重量部とされる。0.01重量部よりも少ないと、目的とする離型性改善効果が発現せず、また2重量部よりも多量に使用されると、組成物の硬化性が低下し、得られる硬化物のゴム特性等に悪影響を及ぼす。

【0025】その他の配合剤

本発明の組成物には、上述した各成分以外に、離型耐久性を向上させるという本発明の目的を損なわない範囲において、それ自体公知の配合剤を添加することができる。例えば、硬化時間の調整を行うために、制御剤として、ビニルシクロテトラシロキサン等のビニル含有の低分子量オルガノポリシロキサン、トリアリルイソシアヌレート、アルキルマレート、アセチレンアルコール類及びそのシランもしくはシロキサン変性物、ハイドロパーオキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール等を、それぞれ単独または2種以上の組合せで使用することができる。

【0026】また透明性が要求される場合には、基本的にSiO<sub>2</sub>単位とR<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位(Rは前述した一価炭化水素基)とから成り、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するシリコーンオイル可溶性のシリコーン樹脂を、前記成分(B)の微粉末シリカと併用することができる。また場合によっては、該微粉末シリカと代替することも可能である。特に、このシリコーンオイル可溶性シリコーン樹脂としては、前記R<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位とSiO<sub>2</sub>単位(ここで、Rはメチル基、フェニル基及びビニル基から選択される)との比が、0.6~1.5の範囲にあり、且つ該樹脂100g中のビニル基含有量が0.01~0.20モルの範囲にあり、一分子中にSiO<sub>2</sub>単位を3~20程度

有しているものが、成分(A)への溶解性あるいは強度付与の添加好適である。一般に、かかるシリコンオイル可溶性のシリコン樹脂の使用量は、前記(A)成分100重量部当り、5~100重量部の範囲が適当である。

【0027】その他、コバルトブルー等の無機顔料；有機染料などの着色剤；酸化セリウム、炭酸亜鉛、炭酸マンガ、ベンガラ、酸化チタン、カーボンブラック等の耐熱性、難燃性向上剤；等の配合も可能である。

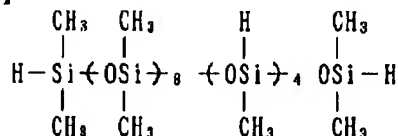
#### 【0028】シリコンゴム組成物

本発明の硬化性シリコンゴム組成物は、上述した各成分を均一に混合することによって容易に調製される。このゴム組成物は、例えば0~150℃程度の温度条件で容易に硬化してゴム弾性体の硬化物を形成する。この硬化物は、後述する実施例からも明らかな通り、離型耐久性に顕著に優れており、型取り材料として、種々の形状の母型として有効に使用される。尚、本発明のシリコンゴム組成物の硬化物から形成された母型を用いて樹脂の注型により複製品の製造を行う場合、該型にシリコンオイル、フッ素系オイル等の離型剤を塗布することにより、その離型性をさらに向上させることもできる。

#### 【0029】

【実施例】ベース成分のオルガノポリシロキサンとして、分子鎖両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖され、粘度(25℃)が約5,000cPのジメチルポリシロキサンを使用する。架橋剤のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとして、下記平均式、

#### 【化5】



を有するものを使用する。微粉末シリカとしては、BE T比表面積が約200 m<sup>2</sup>/gの微粉末シリカ(日本アエロジル社製、Aerosil 200)を使用する。

#### 【0030】比較例1

上記ジメチルポリシロキサン 800g  
上記微粉末シリカ 200g  
をニーダー中に投入し、よく攪拌しながら、  
ヘキサメチルシラザン80g及び水10g  
を添加し、加熱を行わずに1時間混合を行った。この後、温度を150℃に昇温し、さらに2時間混合を行ない、混合終了後、常温まで温度を降下させた。この混合物500gに、  
前記オルガノハイドロジェンポリシロキサン 25g

塩化白金酸オクチルアルコール錯体 100ppm (白金換算)

を添加し、よく攪拌した後、真空中で脱泡を行なって、シリコンゴム組成物を調製した。この組成物(25℃の粘度を表1に示す)を60℃×2時間で硬化させ、JIS K 6301に従ってシートを作成し、その物理特性を測定した。また同様に、凹状の母型を成型し、この凹状部にウレタン樹脂(H&K社製3075)を注型し、60℃×1時間でウレタン樹脂の硬化を行い、型取りを行った。この型取りを連続して行い、1回毎に、ウレタン樹脂成型物の表面光沢度を測定した。これらの結果を表1に示す。

#### 【0031】実施例1

比較例1で得られたシリコンゴム組成物に、ジブチル錫ジラウレート 0.1重量部(ジメチルポリシロキサン100重量部当り)添加してシリコンゴム組成物を調製した(その25℃の粘度を表1に示す)。以下、硬化条件を100℃×2時間に変更した以外は比較例1と同様にして、硬化物の物理的特性の測定、及び型取り毎のウレタン樹脂成型物の表面光沢度を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0032】実施例2

ジブチル錫ジラウレート 0.1重量部の代わりに、錫ジオクトエート 0.1重量部を使用した以外は実施例1と全く同様にして、シリコンゴム組成物を調製し、実施例1と同様にして、硬化物の物理的特性の測定、及び型取り毎のウレタン樹脂成型物の表面光沢度を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0033】実施例3

ジブチル錫ジラウレート 0.1重量部の代わりに、テトラブチルチタネート 0.1重量部を使用した以外は実施例1と全く同様にして、シリコンゴム組成物を調製し、実施例1と同様にして、硬化物の物理的特性の測定、及び型取り毎のウレタン樹脂成型物の表面光沢度を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0034】実施例4

ジブチル錫ジラウレート 0.1重量部の代わりに、2-フェニルイミダゾール0.1重量部を使用した以外は実施例1と全く同様にして、シリコンゴム組成物を調製し、実施例1と同様にして、硬化物の物理的特性の測定、及び型取り毎のウレタン樹脂成型物の表面光沢度を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0035】

#### 【表1】

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
粘度	(Poise)	400	450	430	400	500
硬さ	(JIS A)	35	33	34	33	36
伸び	(%)	400	450	400	380	350
引張強さ	Kgf/cm <sup>2</sup>	55	50	48	42	52
引裂強さ	Kgf/cm	25	26	22	18	26
光沢度 %	型取り回数					
	1回	95	97	90	85	94
	5回	95	93	87	90	89
	10回	55	86	84	76	95
	15回	30	84	74	51	92
	20回	21	81	60	48	90

【0036】

\* 向上した母型を形成することのできる硬化性シリコーン

【発明の効果】本発明によれば、離型耐久性が驚異的に\* ゴム組成物が得られる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 08 L 83/05識別記号  
L R P庁内整理番号  
8319-4 J

F I

技術表示箇所

(72)発明者 五十嵐 光明

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料  
技術研究所内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-279571

(43)Date of publication of application : 26.10.1993

(51)Int.Cl.

C08L 83/07  
C08K 3/36  
C08K 5/3445  
C08K 5/56  
C08K 5/57  
C08L 83/05

(21)Application number : 04-129268

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.04.1992

(72)Inventor : FUJIKI HIRONAO

OHASHI MORIO

IGARASHI MITSUAKI

**(54) SILICONE RUBBER COMPOSITION EXCELLENT IN MOLD RELEASE PROPERTY**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a curable silicone rubber composition capable of forming a matrix greatly improved in the persistence of releasability by incorporating a specified compound generally used as the curing catalyst for a condensation- curing composition.

**CONSTITUTION:** This composition contains a diorganopolysiloxane (A) having at least two alkenyl groups in the molecule and a viscosity at 25°C of 1,000-100,000cp, an organohydrogenpolysiloxane (B) having at least two SiH groups in the molecule in an amount sufficient to provide a molar ratio of the SiH groups to the alkenyl groups of component A of (0.4 to 4.0):1, a fine silica powder (C) having a specific surface of at least 50m<sup>2</sup>/g in an amount of at most 50 pts.wt. based on 100 pts.wt. component A, a platinum group metal catalyst (D), and at least one compound (E) selected from an organotin compound, an organotitanium compound and an imidazole compound in an amount of 0.01-2 pts.wt. based on 100 pts.wt. component A. The incorporation of component E can give the objective composition capable of forming a matrix remarkably improved in the persistence of releasability even from, e.g. a urethane resin with excellent physical properties.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.03.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.08.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) It has at least two alkenyl radicals in a monad, and the viscosity of 25 degrees C Diorganopolysiloxane of 1,000 - 100,000 cP, (B) The ORGANO hydrogen polysiloxane which has at least two SiH radicals in a monad, This SiH radical describes above. As opposed to the alkenyl radical in the (A) component 0.4-4.0 An amount which becomes mol twice, (C) Specific surface area is an impalpable powder silica 50 m<sup>2</sup> / more than g, and the above. (A) component Per 100 weight sections, below 50 weight sections (D) The platinum metal system catalyst of the amount of catalysts, and (E) At least one sort, the above which are chosen from an organic tin compound, an organic titanium compound, and an imidazole compound (A) component Silicone rubber constituent excellent in the mold-release characteristic which contains per [ 0.01 ] 100 weight sections - 2 weight sections, and changes.

[Claim 2] The hardened material which hardens a constituent according to claim 1 and is obtained.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the silicone rubber constituent excellent in the mold-release characteristic effectively used as a reversal matrix for templating.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is a well-known technique by using a silicone rubber mold as a reversal matrix, and filling up with and carrying out cast molding of the resin to this to manufacture a replica. An activity actual as some of autoparts and components for household electric appliances is recently increasingly presented with such a replica, i.e., resin molding. For this reason, the property of casting resin comes to be thought as important and amelioration of that mechanical property etc. has that of a \*\*\*\* better potato. The actual condition is that the number of the replica which the improvement in such a property of casting resin will, on the other hand, spoil the endurance of a silicone rubber matrix, and is obtained from one matrix has been decreasing remarkably. For this reason, improvement in the mold release endurance of a silicone rubber matrix is desired.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As a means for raising the mold release endurance of a silicone rubber matrix conventionally, using what processed the canal--ization-processed reinforcement nature silica, and a hydrophilic property or a canal nature silica with the silazane compound is performed as a bulking agent of the silicone rubber constituent which constitutes this matrix. The matrix formed from the silicone rubber constituent which used such a bulking agent does not show mold release endurance which is still satisfied to current, the high physical-properties urethane resin which is the mainstream of casting resin, although surely improvement in mold release endurance is accepted.

[0004] Therefore, the object of this invention is to offer the silicone rubber constituent which can form the matrix which was excellent in mold release endurance also to high physical-properties urethane resin etc.

[0005]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, it is (A). It has at least two alkenyl radicals in a monad. The viscosity of 25 degrees C Diorganopolysiloxane of 1,000 - 100,000 cP, (B) The ORGANO hydrogen polysiloxane which has at least two SiH radicals in a monad, This SiH radical describes above. As opposed to the alkenyl radical in the (A) component 0.4-4.0 An amount which becomes mol twice, (C) Specific surface area is an impalpable powder silica 50 m<sup>2</sup> / more than g, and the above. (A) component Per 100 weight sections, below 50 weight sections (D) The platinum metal system catalyst of the amount of catalysts, and (E) At least one sort chosen from an organic tin compound, an organic titanium compound, and an imidazole compound, Above (A) component The silicone rubber constituent excellent in the mold-release characteristic which contains per [ 0.01 ] 100 weight sections - 2 weight sections, and changes is offered.

[0006] That is, the important description of this invention becomes possible [ forming the matrix whose mold release endurance improved wonderfully also to high physical properties urethane resin etc. ] by

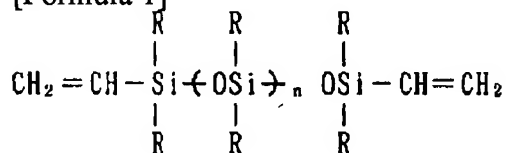
being in the point which blended the organic tin compound, organic titanium compound, or imidazole compound currently use widely as a curing catalyst in a condensation hardening setup of tooling product, and using these at least one sort for the silicone rubber constituent of an addition hardening mold.

[0007] (A) It becomes a principal component in the constituent of component this invention. The organopolysiloxane of the (A) component needs to have at least two alkenyl radicals in a monad, in order to form a hardened material by the addition hardening reaction. Moreover, the viscosity of 25 degrees C It is also required to be in the range of 1,000 - 100,000 cP, and these physical properties of the hardened material which workability will fall or will be obtained if it becomes out of range are spoiled for viscosity.

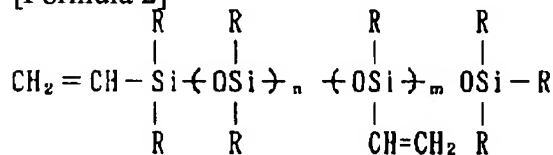
[0008] This organopolysiloxane For example, following average empirical formula (1):  $R_1 a R_2 b R_3 c SiO_{(4-a-b-c)/2}$  among the (1) [type, even if R1, R2, and R3 are the same respectively, you may differ, and it is a permutation or an unsubstituted monovalence hydrocarbon group, and a, and b and c are zero or more numbers -- it is expressed with] which is the number with which are satisfied of  $1.9 \leq a+b+c \leq 2.4$ . As said monovalence hydrocarbon group here A methyl group, an ethyl group, a propyl group, Cycloalkyl radicals, such as alkyl groups, such as butyl, and a cyclohexyl radical, Alkenyl radicals, such as a vinyl group, an allyl group, and an isopropenyl radical, a phenyl group, Aralkyl radicals, such as aryl groups, such as a xylyl group, benzyl, and a phenylethyl radical, And radical by which all or a part of hydrogen atom of these radicals was permuted by halogen atom etc., for example, chloromethyl radical, 3, 3, and 3-trifluoro propyl group etc. can be illustrated, it averages in a monad, and two or more pieces are alkenyl radicals. This organopolysiloxane is  $RSiO_{3/2}$ , even if it is a straight chain-like. A unit (R is said monovalence hydrocarbon group) or  $SiO_2$  You may be the thing of the letter of branching including a unit. Moreover, you may combine with any in the middle of a molecule end and a chain, and a vinyl group is still more suitable for an alkenyl radical as this alkenyl radical. Moreover, although you may be which radical illustrated above fundamentally as monovalence hydrocarbon groups other than an alkenyl radical, when especially solvent resistance is required, it is desirable [ it is desirable that it is generally a methyl group, and ] that it is 3, 3, and 3-trifluoro propyl group.

[0009] It sets to this invention and is a component (A). Although the suitable example of the organopolysiloxane which are used by carrying out is not limited to this, it is as follows.

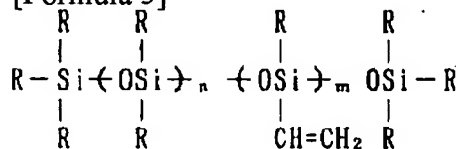
[Formula 1]



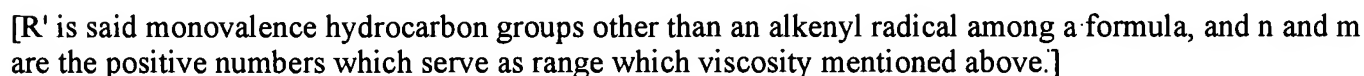
[Formula 2]



[Formula 3]



[Formula 4]



[0011] (B) The ORGANO hydrogen polysiloxane of a component (B) component acts as a cross linking agent, and needs to have at least two SiH radicals in a monad. Namely, this SiH radical and the above When the alkenyl radical in the organopolysiloxane of the (A) component carries out an addition reaction, the hardened material which is a rubber elasticity object is formed.

[0013] 3 SiO<sub>1/2</sub> which can also manufacture this ORGANO hydrogen polysiloxane by the well-known approach in itself, for example, can serve as octamethylcyclotetrasiloxane and/or tetramethylcyclotetrasiloxane, and an end group (CH<sub>3</sub>) A unit and H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> SiO<sub>1/2</sub> It can manufacture by making a compound including a unit equilibrate at the temperature of -10 degrees C - 40 degrees C under existence of catalysts, such as a sulfuric acid, trifluoro methansulfonic acid, and methansulfonic acid.

[0015] (C) The impalpable powder silica of a component (C) component acts as reinforcing materials. Namely, especially the constituent of this invention is used as a templating ingredient, and templating of various configurations is performed by making the hardened material into a matrix. Therefore, since the hardened material forms the matrix which has an inverse tapered shape configuration, especially in such a case, strength properties, such as tear strength, are required. In the constituent of this invention, it becomes possible by using an impalpable powder silica as reinforcing materials to form the hardened material with which are satisfied of such a strength property.

[0017] In this invention, dry type silicas, such as fumed silica, and synthetic silicas, such as a wet silica, are used a condition [ specific surface area being above-mentioned within the limits ] as such an impalpable powder silica. As a commercial item of a dry type silica, Aerosil 130 made from Japanese Aerosil, 200, and 300, Nipsil LP by Cabosil MS-5 made from Cabot, MS-7, Rheorosil QS-102 by Tokuyama Soda Co., Ltd., QS-103, and the Japanese silica company It is. etc. -- as the commercial item of a wet silica -- Aerosil R-812 made from Degussa, R-812S, R-972, R-974, Rheorosil MT-10 by Tokuyama Soda Co., Ltd., and Nipsil SS by the Japanese silica company There is series etc. Since it has

a lot of silanol groups on the front face, these silicas can also be used as the so-called processing silica by which surface treatment was carried out with a halogenation silane, alkoxysilane, various silazane compounds, etc.

[0018] Moreover, the loadings of this impalpable powder silica are described above. It is below 50 weight sections per organopolysiloxane 100 weight section of the (A) component, and it is suitably blended so that suitable reinforcement may be obtained at this within the limits. The workability of a constituent will be spoiled if these loadings exceed 50 weight sections.

[0019] (D) Although it is used in order for the platinum metal system catalyst of a component (D) component to promote the addition hardening reaction of said alkenyl radical and SiH radical, and there is a thing of a platinum system, a palladium system, and a rhodium system in this, a complex with the alcoholic denaturation object of a platinum system, for example, platinum black, chloroplatinic acid, and chloroplatinic acid, chloroplatinic acid, an olefin, an aldehyde, a vinyl siloxane, acetylene alcohol, etc. is used especially suitably. These The so-called amount of catalysts is sufficient as the amount of the (D) component used, and, specifically, it is a component (A). Per organopolysiloxane and by platinum metal conversion It is especially 1 - 1,000 ppm 0.1-10,000 ppm. It is used in an amount.

[0020] (E) A component (E) component is at least one sort chosen from an organic tin compound, an organic titanium compound, and an imidazole compound, and these act as a mold release disposition top agent. The hardened material which hardens the constituent of this invention and is obtained by combination of this component shows the notably excellent mold release endurance.

[0021] What is used as a curing agent of a common condensation hardening mold silicone rubber constituent as this organic tin compound can be illustrated. For example, a dibutyl tin JIRAU rate, dibutyl tin dibenzyl maleate, Dibutyltin dioctoate, tin dioctylate, di-n-butyl dimethoxy tin, Bis-ethyl MAREIRU dibutyl tin oxide, dibutyl tin benzyl maleate, Tetrabutyl bis(ethyl malate) II tin oxide, a dibutyl tin screw (iso octyl phthalate), a dibutyl tin screw (3-methyl-3-methoxy buthylmalate), a dioctyl tin screw (benzyl malate), a dioctyl tin JIRAU rate, etc. can be mentioned.

[0022] As an organic titanium compound, silicate ester, its chelation object, etc. of titanate, such as tetra-isopropyl titanate, tetra--n-butyl titanate, a butyl titanate dimer, tetrapod (2-ethylhexyl) titanate, diethoxy titanium acetylacetonato, titanium diacetyl acetonato, titanium octyl glycolate, titanium lactate ethyl ester, titanium triethanol friend NETO, and these partial hydrolysis condensates, the partial alkoxy \*\* chelate compound of titanium, titanium chelate compound, and other titanium can be mentioned.

[0023] As an imidazole compound, 2-methyl IMIDARU, 2-ethyl-4-methylimidazole, 2-undecylimidazole, 2-heptadecylimidazole, 2-phenylimidazole, 2-phenyl-4-methylimidazole, 1-benzyl-2-methylimidazole, 2-ethyl imidazole, 2-isopropyl imidazole, a 2-phenyl-4-benzyl imidazole, 2-phenyl - 4, 5-dihydroxy methyl imidazole, 2-phenyl-4-methyl-5-hydroxymethylimidazole, 2-phenyl-4-benzyl-5-hydroxymethyl imidazole, 4, and 4'-methylenebis (2-ethyl-5-methyl imidazole) etc. can be illustrated.

[0024] The loadings are described above, although even two or more sorts of combination can be used even if these are independent respectively. (A) component It considers as per [ 0.01 ] 100 weight sections - 2 weight sections, especially the 0.05 - 1.0 weight section. If the mold-release characteristic improvement effect which will be made into the object if fewer than the 0.01 weight section is not discovered and it is used so much more than 2 weight sections, the hardenability of a constituent will fall and will have an adverse effect on the rubber property of the hardened material obtained etc.

[0025] In the constituent of other compounding agent this inventions, a well-known compounding agent can be added in itself in the range which does not spoil the object of this invention of raising mold release endurance in addition to each component mentioned above. For example, in order to adjust the setting time, the low-molecular-weight organopolysiloxane of vinyl content, such as vinyl cycloctetrasiloxane, triallyl isocyanurate, alkyl maleate, acetylene alcohol and the silane of those or a siloxane denaturation object, hydroperoxide, tetramethylethylenediamine, benzotriazol, etc. can be used in respectively independent or two or more sorts of combination as a control agent.

[0026] Moreover, when transparency is required, it is SiO<sub>2</sub> fundamentally. A unit and R<sub>3</sub> SiO 1/2 It is said component (B) about the silicone resin of the silicone oil fusibility which consists of a unit (monovalence hydrocarbon group which R mentioned above), and has at least one alkenyl radical in a

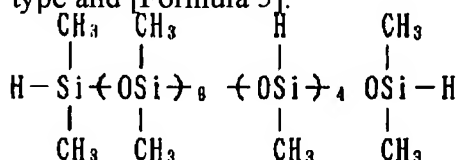
molecule. It can use together with an impalpable powder silica. Moreover, it is also possible to substitute with this impalpable powder silica depending on the case. Especially as this silicone oil fusibility silicone resin said R3 SiO1/2 unit A unit and SiO2 (here -- R -- a methyl group --) The ratio chosen from a phenyl group and a vinyl group is 0.6-1.5. It is in the range. and the range whose vinyl group content in 100g of this resin is 0.01-0.20 mols -- it is -- the inside of a monad -- SiO2 what has the unit three to about 20 -- component (A) addition of solubility or grant on the strength -- it is suitable. Generally, the amount of the silicone resin used of this silicone oil fusibility is described above. (A) component Per 100 weight sections, and 5-100 The range of the weight section is suitable.

[0027] In addition, coloring agents [, such as inorganic pigment; organic dye ], such as cobalt blue; combination of thermal resistance, such as cerium oxide, zinc carbonate, manganese carbonate, red ocher, titanium oxide, and carbon black, fire-resistant improver;, etc. is also possible.

[0028] The hardenability silicone rubber constituent of silicone rubber constituent this invention is easily prepared by mixing to homogeneity each component mentioned above. This rubber constituent is easily hardened on the temperature conditions of 0 - 150 \*\* extent, and forms the hardened material of a rubber elasticity object. A passage clear also from the example mentioned later, this hardened material is notably excellent in mold release endurance, and is effectively used as a matrix of various configurations as a templating ingredient. In addition, when manufacturing a replica by the casting of resin using the matrix formed from the hardened material of the silicone rubber constituent of this invention, the mold-release characteristic can also be further raised by applying release agents, such as silicone oil and fluorine system oil, to this mold.

[0029]

[Example] As organopolysiloxane of a base component, chain both ends are blocked by the vinyl dimethylsilyl radical, and viscosity (25 degrees C) is abbreviation. The dimethylpolysiloxane of 5,000cP is used. As an ORGANO hydrogen polysiloxane of a cross linking agent, they are the following average type and [Formula 5].



What \*\*\*\* is used. As an impalpable powder silica, a BET specific surface area is abbreviation. The impalpable powder silica (the product made from Japanese Aerosil and Aerosil 200) of 200 m<sup>2</sup> / g is used.

[0030] The example of comparison 1 above-mentioned dimethylpolysiloxane The 800g above-mentioned impalpable powder silica Having supplied 200g in the kneader and stirring it well, hexamethyl silazane 80g and 10g of water were added, and mixing was performed for 1 hour, without heating. Then, temperature Temperature up was carried out to 150 degrees C, mixing was performed for further 2 hours, and temperature was dropped to ordinary temperature after mixed termination. This mixture To 500g, it is said ORGANO hydrogen polysiloxane. 25g chloroplatinic acid octyl alcohol complex 100 ppm (platinum conversion)

After adding and stirring well, degassing was performed under the vacuum and the silicone rubber constituent was prepared. This constituent (the viscosity of 25 degrees C is shown in a table 1) was stiffened in 60 degree-Cx 2 hours, the sheet was created according to JIS K 6301, and that physical property was measured. Moreover, similarly, the concave matrix was cast, casting of the urethane resin (3075 made from H&K) was carried out to this concave section, urethane resin was hardened in 60 degree-Cx 1 hour, and templating was performed. This templating was performed continuously and the surface glossiness of urethane resin molding was measured for every time. These results are shown in a table 1.

[0031] To the silicone rubber constituent obtained in the example 1 of example 1 comparison, it is a dibutyl tin JIRAU rate. 0.1 weight sections (per dimethylpolysiloxane 100 weight section) addition was

carried out, and the silicone rubber constituent was prepared (the viscosity of 25 degrees C is shown in a table 1). Following and hardening conditions The surface glossiness of measurement of the physical characteristic of a hardened material and the urethane resin molding for every templating was measured like the example 1 of a comparison except having changed in 100 degree-Cx 2 hours. A result is shown in a table 1.

[0032] Example 2 dibutyl tin JIRAU rate Instead of the 0.1 weight sections, it is tin dioctoate. Except having used the 0.1 weight sections, completely like the example 1, the silicone rubber constituent was prepared and the surface glossiness of measurement of the physical characteristic of a hardened material and the urethane resin molding for every templating was measured like the example 1. A result is shown in a table 1.

[0033] Example 3 dibutyl tin JIRAU rate Instead of the 0.1 weight sections, it is tetrabutyl titanate. Except having used the 0.1 weight sections, completely like the example 1, the silicone rubber constituent was prepared and the surface glossiness of measurement of the physical characteristic of a hardened material and the urethane resin molding for every templating was measured like the example 1. A result is shown in a table 1.

[0034] Example 4 dibutyl tin JIRAU rate Instead of the 0.1 weight sections, completely like the example 1, the silicone rubber constituent was prepared and the surface glossiness of measurement of the physical characteristic of a hardened material and the urethane resin molding for every templating was measured like the example 1 except having used the 2-phenylimidazole 0.1 weight section. A result is shown in a table 1.

[0035]

[A table 1]

		比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
粘度	(Poise)	400	450	430	400	500
硬さ	(JIS A)	35	33	34	33	36
伸び	(%)	400	450	400	380	350
引張強さ	Kgf/cm <sup>2</sup>	55	50	48	42	52
引裂強さ	Kgf/cm	25	26	22	18	26
光沢度 %	型取り回数					
	1回	95	97	90	85	94
	5回	95	93	87	90	89
	10回	55	86	84	76	95
	15回	30	84	74	51	92
	20回	21	81	60	48	90

[0036]

[Effect of the Invention] According to this invention, the hardenability silicone rubber constituent which can form the matrix whose mold release endurance improved wonderfully is obtained.

[Translation done.]